

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-250771  
(43)Date of publication of application : 09.09.2004

(51)Int.Cl.

C23C 14/34  
A61K 9/50  
B01J 3/00  
B01J 13/04

(21)Application number : 2003-064695

(71)Applicant : ABE TAKAYUKI  
UTEC:KK

(22)Date of filing : 11.03.2003

(72)Inventor : ABE TAKAYUKI  
WATANABE KUNIAKI  
HONDA YUJI

(30)Priority

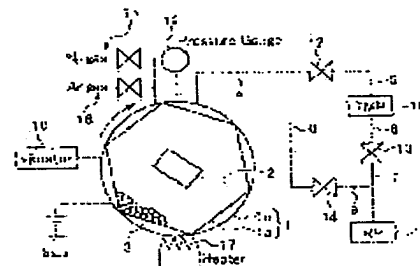
Priority number : 2002374111 Priority date : 25.12.2002 Priority country : JP

(54) SPUTTERING APPARATUS AND METHOD WITH MULTIANGULAR BARREL, FINE PARTICLES AND MICROCAPSULES COATED THEREBY, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sputtering apparatus with a multiangular barrel, which does not cause a need for waste-water treatment like in an electroplating process and gives little load on the environment; to provide a sputtering method with a multiangular barrel therefor; to provide fine particles and microcapsules coated thereby; and to provide a manufacturing method therefor.

SOLUTION: The sputtering method with the multiangular barrel comprises accommodating fine particles 3 in a vacuum vessel 1 of which the inner part has a polygonal shape in a cross section along an approximately parallel direction to gravity, and conducting sputtering while stirring or rotating the fine particles 3 in the vacuum vessel 1 by rotating the vacuum vessel 1 around a rotation axis approximately vertical to the cross section to coat the surfaces of the fine particles 3 with superfine particles having smaller particle sizes than the fine particles have or with a thin film.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-250771

(P2004-250771A)

(43) 公開日 平成16年9月9日(2004.9.9)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C23C 14/34

A61K 9/50

B01J 3/00

B01J 13/04

F1

C23C 14/34

A61K 9/50

B01J 3/00

B01J 13/02

J

J

A

テーマコード(参考)

4C076

4G005

4K029

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-64695 (P2003-64695)  
 (22) 出願日 平成15年3月11日(2003.3.11)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-374111 (P2002-374111)  
 (32) 優先日 平成14年12月25日(2002.12.25)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 503004965  
 阿部 孝之  
 富山県富山市五福3190 富山大学水素  
 同位体科学研究センター内  
 (71) 出願人 595152438  
 株式会社ユーテック  
 千葉県流山市西平井956番地の1  
 (74) 代理人 100110858  
 弁理士 柳瀬 睦肇  
 (74) 代理人 100100413  
 弁理士 渡部 温  
 (72) 発明者 阿部 孝之  
 富山県富山市五福3190 富山大学水素  
 同位体科学研究センター内

最終頁に続く

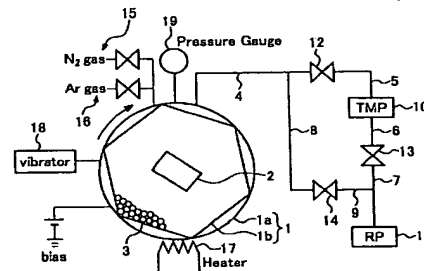
(54) 【発明の名称】 多角バレルスパッタ装置、多角バレルスパッタ方法及びそれにより形成された被覆微粒子、マイクロカプセル及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 めっき法のように廃液の処理が必要なく、環境に対する負荷が小さい多角バレルスパッタ装置、多角バレルスパッタ方法及びそれにより形成された被覆微粒子、マイクロカプセル及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る多角バレルスパッタ方法は、重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器1内に微粒子3を収容し、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器1を回転させることにより該真空容器1内の微粒子3を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子3の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆するものである。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

微粒子を収容する真空容器であって重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器と、

前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させる回転機構と、

前記真空容器内に配置されたスパッタリングターゲットと、

を具備し、

前記回転機構を用いて前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする多角バレルスパッタ装置。

10

## 【請求項 2】

前記真空容器に振動を加えるバイブレータをさらに具備することを特徴とする請求項 1 に記載の多角バレルスパッタ装置。

## 【請求項 3】

前記真空容器内の微粒子を加熱するためのヒータをさらに具備することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多角バレルスパッタ装置。

## 【請求項 4】

前記真空容器内に収容された棒状部材をさらに具備し、前記棒状部材は、前記真空容器を回転させた際に微粒子に振動を与えて攪拌あるいは回転を促進するものであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のうちのいずれか一項に記載の多角バレルスパッタ装置。

20

## 【請求項 5】

重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器内に微粒子を収容し、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする多角バレルスパッタ方法。

## 【請求項 6】

内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、前記微粒子に振動を加えると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする多角バレルスパッタ方法。

30

## 【請求項 7】

内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、前記真空容器を加熱すると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする多角バレルスパッタ方法。

## 【請求項 8】

内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆されたことを特徴とする被覆微粒子。

40

## 【請求項 9】

内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に前記微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆されたことを特徴とする被覆微粒子。

## 【請求項 10】

内部の断面形状が多角形を有する真空容器を加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方

50

向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆されたことを特徴とする被覆微粒子。

【請求項 1 1】

前記超微粒子又は薄膜は、高分子材料、無機材料、金属材料、合金材料及び炭素材料のうちのいずれか一の材料からなることを特徴とする請求項 8 ～ 1 0 のうちのいずれか一項に記載の被覆微粒子。

【請求項 1 2】

前記微粒子がセラミックスからなり、前記超微粒子又は薄膜が触媒性物質、電気化学触媒性物質、光機能性物質、磁気機能性物質及び電気・電子機能性物質のうちのいずれか一の物質からなることを特徴とする請求項 8 ～ 1 0 のうちのいずれか一項に記載の被覆微粒子

10

【請求項 1 3】

前記微粒子が高分子材料、有機材料、金属材料、無機材料及び炭素材料のうちのいずれか一の材料からなることを特徴とする請求項 8 ～ 1 0 のうちのいずれか一項に記載の被覆微粒子。

【請求項 1 4】

重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器内に微粒子を收容し、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させ、前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子を取り除くことを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

20

【請求項 1 5】

内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を收容し、前記微粒子に振動を加えると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させ、前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子を取り除くことを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

30

【請求項 1 6】

内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を收容し、前記真空容器を加熱すると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させ、前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子を取り除くことを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

40

【請求項 1 7】

内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆され、この被覆された超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子が取り除かれたものであることを特徴とするマイクロカプセル。

【請求項 1 8】

内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に前記微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆され、この被覆された超微粒子又は薄膜の母体となつ

50

ている前記微粒子が取り除かれたものであることを特徴とするマイクロカプセル。

【請求項 19】

内部の断面形状が多角形を有する真空容器を加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆され、この被覆された超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子が取り除かれたものであることを特徴とするマイクロカプセル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆するための多角パレルスパッタ装置、多角パレルスパッタ方法及びそれにより形成された被覆微粒子、マイクロカプセル及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

粉体は基礎的にも応用としても非常に魅力的な試料であり、現在様々な分野で利用されている。例えば粉体のきめの細かさを利用して、化粧品のファンデーションに使われたり、フェライトの微粒子は単一磁区を形成する為に磁気テープに塗布する磁性体として利用されている。また粉体の特性にその表面積の大きさがあるが、それを利用した微粒子触媒が作られてもいる。このように非常に可能性の大きい材料である為、更に粉体表面に機能性材料を修飾させ、高機能、新機能を発現させる新材料開発技術が求められている。

【0003】

現在使われている例として、上述のフェライト微粒子の保磁力を大きくする目的でCo膜で被覆することが挙げられる。しかしながら粉体表面に修飾する技術は、粉体の取扱が難しいことや個々の粉体微粒子全面を均一に修飾することが難しいことなどから、あまり開発が進んでいない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

現在利用されている方法は、置換めっき法、電解めっき法、化学蒸着法、真空蒸着法などが挙げられる。しかし、めっき法は毒性の強い廃液を処理する必要がある、環境に対する負荷が非常に大きい。化学蒸着法は物質によりプロセスが複雑になる為、使用条件が制限される。真空蒸着法はすべての面を均一に成膜することが難しい。このように現在までの粉体修飾法ではデザインした粉体材料が作れない。

【0005】

本発明は上記のような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、めっき法のように廃液の処理が必要なく、環境に対する負荷が小さい多角パレルスパッタ装置、多角パレルスパッタ方法及びそれにより形成された被覆微粒子、マイクロカプセル及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、物理蒸着法の一つであるスパッタリング法に注目した。この方法も粉体全体に均一に微粒子を被覆することが難しいが、担体を選ばない、金属から無機物までを粉体表面に修飾できる、環境負荷が小さい、等々の理由から非常に汎用性が高いと考えられる。そこで、今回我々は多角パレルスパッタリング法を発明した。この方法は粉体の入っている多角パレルを回転させることで粉体を攪拌あるいは回転させ、粉体表面を均一に修飾する方法である。

【0007】

以下、具体的に説明する。

本発明に係る多角パレルスパッタ装置は、微粒子を収容する真空容器であって重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器と、前記断面に対して略垂直方向

10

20

30

40

50

を回転軸として前記真空容器を回転させる回転機構と、前記真空容器内に配置されたスパッタリングターゲットと、を具備し、前記回転機構を用いて前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする。

#### 【0008】

上記多角バレルスパッタ装置によれば、重力方向に対して略平行な断面に対して略垂直方向（即ち、ほぼ水平方向）を回転軸として真空容器自体を回転させることで微粒子自体を回転させ攪拌でき、更に真空容器の内部の断面形状を多角形とすることにより、微粒子を重力により定期的に落下させることが可能となる。このため、攪拌効率を飛躍的に向上させることができ、微粒子を扱う時にしばしば問題となる水分や静電気力による微粒子の凝集を防ぐことができる。つまり回転により攪拌と、凝集した微粒子の粉碎を同時かつ効果的に行うことができる。したがって、粒径の非常に小さい微粒子に該微粒子より粒径が更に小さい超微粒子又は薄膜を被覆することが可能となる。また、めっき法のように廃液の処理が必要なく、環境に対する負荷も小さい。

10

#### 【0009】

また、本発明に係る多角バレルスパッタ装置においては、前記真空容器に振動を加えるバイブレータをさらに具備することも可能である。これにより、微粒子を扱う時に問題となる凝集をより効果的に防ぐことが可能となる。

20

#### 【0010】

また、本発明に係る多角バレルスパッタ装置においては、前記真空容器内の微粒子を加熱するためのヒータをさらに具備することも可能である。例えば、真空容器の内部を真空にする際、ヒータで真空容器を加熱することにより、該真空容器内及び微粒子表面に吸着した水分を気化させ排気することができる。したがって、微粒子を扱う時に問題となる水を真空容器内から除去することができるため、微粒子の凝集をより効果的に防ぐことができる。

#### 【0011】

また、本発明に係る多角バレルスパッタ装置においては、前記真空容器内に収容された棒状部材をさらに具備し、前記棒状部材は、前記真空容器を回転させた際に微粒子に振動を与えて攪拌あるいは回転を促進することも可能である。また棒状部材は微粒子凝集体の機械的粉碎にも効果的である。ここでの棒状部材は、微粒子に振動を与えるものであれば種々のものを用いることが可能であり、ネジも含まれる。

30

#### 【0012】

本発明に係る多角バレルスパッタ方法は、重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器内に微粒子を収容し、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする。

#### 【0013】

上記多角バレルスパッタ方法によれば、重力方向に対して略平行な断面に対して略垂直方向（即ち、ほぼ水平方向）を回転軸として真空容器自体を回転させることで微粒子を攪拌あるいは回転させ、更に真空容器の内部の断面形状を多角形とすることにより、微粒子を重力により定期的に落下させることができる。このため、攪拌効率を飛躍的に向上させることができ、微粒子を扱う時にしばしば問題となる水分や静電気力による微粒子の凝集を防ぐことができる。つまり回転により攪拌と、凝集した微粒子の粉碎を同時かつ効果的に行うことができる。したがって、粒径の非常に小さい微粒子に該微粒子より粒径が更に小さい超微粒子又は薄膜を被覆することが可能となる。また、めっき法のように廃液の処理が必要なく、環境に対する負荷も小さい。

40

#### 【0014】

本発明に係る多角バレルスパッタ方法は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に

50

微粒子を収容し、前記微粒子に振動を加えると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする。

【0015】

本発明に係る多角バレルスパッタ方法は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、前記真空容器を加熱すると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆することを特徴とする。

10

【0016】

本発明に係る被覆微粒子は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆されたことを特徴とする。

【0017】

本発明に係る被覆微粒子は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に前記微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆されたことを特徴とする

20

【0018】

本発明に係る被覆微粒子は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆されたことを特徴とする。

【0019】

また、本発明に係る被覆微粒子においては、前記超微粒子又は薄膜は、高分子材料、無機材料、金属材料、合金材料及び炭素材料のうちのいずれか一の材料からなることも可能である。例えば、フラーレン、ナノチューブ、ダイヤモンド、活性炭を代表とする炭素材料を用いることも可能である。

30

【0020】

また、本発明に係る被覆微粒子においては、前記微粒子がセラミックスからなり、前記超微粒子又は薄膜が触媒性物質、電気化学触媒性物質、光機能性物質、磁気機能性物質及び電気・電子機能性物質のうちのいずれか一の物質からなることも可能である。前記光機能性物質には例えば化粧品、塗料等が含まれる。

また、例えば、 $Al_2O_3$  粉末にPt又はPdを被覆した場合、Ptバルク又はPdバルクと同等の触媒特性や電極特性を有する被覆微粒子とすることができる。

【0021】

また、本発明に係る被覆微粒子においては、前記微粒子が高分子材料、有機材料、金属材料、無機材料及び炭素材料のうちのいずれか一の材料からなることも可能である。

40

なお、前記微粒子の粒径は $5\mu m$ 以下であることが好ましいが、勿論、粒径が $5\mu m$ 以上の微粒子にも本発明を適用することが可能である。

また、例えば、高分子粉末にPtを被覆した場合、高分子粉末に導電性を与えることができる。また、被覆微粒子は液晶表示パネルに使用する導電性スペーサーに適用することも可能である。

【0022】

本発明に係るマイクロカプセルの製造方法は、重力方向に対して略平行な断面の内部形状が多角形である真空容器内に微粒子を収容し、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させな

50

からスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させ、前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子を取り除くことを特徴とする。

なお、微粒子を取り除く際は、溶解、気化等の方法を利用することが好ましい。

#### 【0023】

本発明に係るマイクロカプセルの製造方法は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、前記微粒子に振動を加えると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させ、前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子を取り除くことを特徴とする。

10

#### 【0024】

本発明に係るマイクロカプセルの製造方法は、内部の断面形状が多角形を有する真空容器内に微粒子を収容し、前記真空容器を加熱すると共に前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させ、前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子を取り除くことを特徴とする。

#### 【0025】

本発明に係るマイクロカプセルは、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆され、この被覆された超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子が取り除かれたものであることを特徴とする。

20

#### 【0026】

本発明に係るマイクロカプセルは、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させると共に前記微粒子に振動を加えながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆され、この被覆された超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子が取り除かれたものであることを特徴とする。

30

#### 【0027】

本発明に係るマイクロカプセルは、内部の断面形状が多角形を有する真空容器を加熱すると共に、前記断面に対して略垂直方向を回転軸として前記真空容器を回転させることにより、該真空容器内の微粒子を攪拌あるいは回転させながらスパッタリングを行うことで、該微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜が被覆され、この被覆された超微粒子又は薄膜の母体となっている前記微粒子が取り除かれたものであることを特徴とする。

#### 【0028】

#### 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

40

図1は、本発明に係る実施の形態による多角バレルスパッタ装置の概略を示す構成図である。この多角バレルスパッタ装置は、微粒子（粉体）の表面に、該微粒子より粒径の小さい超微粒子（ここでの超微粒子とは微粒子より粒径の小さい微粒子をいう）又は薄膜を被覆させるための装置である。

#### 【0029】

多角バレルスパッタ装置は、微粒子（粉体試料）3に超微粒子又は薄膜を被覆させる真空容器1を有しており、この真空容器1は直径200mmの円筒部1aとその内部に設置された断面が六角形のバレル（六角型バレル）1bとを備えている。ここで示す断面は、重力方向に対して略平行な断面である。なお、本実施の形態では、六角形のバレル1bを用

50



いているが、これに限定されるものではなく、六角形以外の多角形のバレルを用いることも可能である。

#### 【0030】

真空容器1には回転機構（図示せず）が設けられており、この回転機構により六角型バレル1bを矢印のように回転させることで該六角型バレル1b内の微粒子（粉体試料）3を攪拌あるいは回転させながら被覆処理を行うものである。前記回転機構により六角型バレルを回転させる際の回転軸は、ほぼ水平方向（重力方向に対して垂直方向）に平行な軸である。また、真空容器1内には円筒の中心軸上にPtからなるスパッタリングターゲット2が配置されており、このターゲット2は角度を自由に変えられるように構成されている。これにより、六角型バレル1bを回転させながら被覆処理を行う時、ターゲット2を粉体試料3の位置する方向に向けることができ、それによってスパッタ効率を上げることが可能となる。なお、本実施の形態では、Ptターゲットを用いているが、Pt以外の材料（例えばPd、Ni等）を微粒子に被覆することも可能であり、その場合は被覆する材料からなるターゲットを用いることとなる。

10

#### 【0031】

真空容器1には配管4の一端が接続されており、この配管4の他端には第1バルブ12の一方側が接続されている。第1バルブ12の他方側は配管5の一端が接続されており、配管5の他端はターボ分子ポンプ（TMP）10の吸気側に接続されている。ターボ分子ポンプ10の排気側は配管6の一端に接続されており、配管6の他端は第2バルブ13の一方側に接続されている。第2バルブ13の他方側は配管7の一端に接続されており、配管7の他端はポンプ（RP）11に接続されている。また、配管4は配管8の一端に接続されており、配管8の他端は第3バルブ14の一方側に接続されている。第3バルブ14の他方側は配管9の一端に接続されており、配管9の他端は配管7に接続されている。

20

#### 【0032】

本装置は、真空容器1内の粉体試料3を加熱するためのヒータ17を備えている。また、本装置は、真空容器1内の粉体試料3に振動を加えるためのバイブレータ18を備えている。また、本装置は、真空容器1の内部圧力を測定する圧力計19を備えている。また、本装置は、真空容器1内に窒素ガスを導入する窒素ガス導入機構15を備えていると共に真空容器1内にアルゴンガスを導入するアルゴンガス導入機構16を備えている。また、本装置は、ターゲット2と六角型バレル1bとの間に高周波を印加する高周波印加機構（図示せず）を備えている。

30

#### 【0033】

次に、上記多角バレルスパッタ装置を用いて微粒子3に超微粒子又は薄膜を被覆する多角バレルスパッタ方法について説明する。

まず、六角型バレル1b内に約6グラムの粉体試料3を導入する。この粉体試料3としては120 meshの大きさの $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（ニラコ、純度99.9%）粉体を用いた。また、ターゲット2にはPtを用いた。なお、本実施の形態では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体を用いているが、これに限定されるものではなく、他の材料からなる粉体を用いることも可能である。本多角バレルスパッタ方法を用いれば、幅広い材料粉体に超微粒子又は薄膜を被覆することが可能である。

40

#### 【0034】

次いで、ターボ分子ポンプ10を用いて六角型バレル1b内に高真空状態を作り、ヒータ17で六角型バレルを200℃まで加熱しながら、六角型バレル内を $5 \times 10^{-4}$  Paに減圧した。その後、アルゴンガス供給機構16又は窒素ガス供給機構15によりアルゴン又は窒素などの不活性ガスを六角型バレル1b内に導入する。この際の六角型バレル内の圧力は2 Pa程度である。場合によっては酸素と水素の混合ガスを六角型バレル1b内に導入しても良い。そして、回転機構により六角型バレル1bを100 Wで30分間、200 rpmで回転させることで、六角型バレル1b内の粉体試料3を回転させ、攪拌させる。その際、ターゲットは粉体試料の位置する方向に向けられる。その後、高周波印加機構によりターゲット2と六角型バレル1bとの間に高周波を印加することで、粉体試料3の

50

表面にPtをスパッタリングする。このようにして微粒子3の表面に超微粒子又は薄膜を被覆することができる。

#### 【0035】

上記実施の形態によれば、六角型バレル自体を回転させることで粉体自体を回転させ攪拌でき、更にバレルを六角型とすることにより、粉体を重力により定期的に落下させることができる。このため、攪拌効率を飛躍的に向上させることができ、粉体を扱う時にしばしば問題となる水分や静電気力による粉体の凝集を防ぐことができる。つまり回転により攪拌と、凝集した粉体の粉砕を同時かつ効果的に行うことができる。したがって、粒径の非常に小さい微粒子に該微粒子より粒径が更に小さい超微粒子又は薄膜を被覆することが可能となる。具体的には、粒径が5  $\mu\text{m}$ 以下の微粒子に超微粒子又は薄膜を被覆することが可能となる。

10

#### 【0036】

また、本実施の形態では、真空容器1の外側にヒータ17を取り付けており、このヒータ17により六角型バレル1bを200℃まで加熱することができる。このため、真空容器1の内部を真空にする際、ヒータ17で六角型バレルを加熱することにより、該六角型バレル内の水分を気化させ排気することができる。したがって、粉体を扱う時に問題となる水を六角型バレル内から除去することができるため、粉体の凝集をより効果的に防ぐことができる。

#### 【0037】

また、本実施の形態では、真空容器1の外側にバイブレータ18を取り付けており、このバイブレータ18により六角型バレル内の粉体3に振動を加えることができる。これにより、粉体を扱う時に問題となる凝集をより効果的に防ぐことが可能となる。

20

#### 【0038】

また、本実施の形態では、多角バレルスパッタ方法により粉体試料3の表面に微粒子を被覆しているため、従来技術のめっき法のように廃液の処理が必要なく、環境に対する負荷も小さくできるという利点がある。

#### 【0039】

尚、上記実施の形態では、バイブレータ18により六角型バレル内の粉体3に振動を加えているが、バイブレータ18の代わりに、又は、バイブレータ18に加えて、六角型バレル内に棒状部材を收容した状態で該六角型バレルを回転させることにより、粉体3に振動を加えることも可能である。これにより、粉体を扱う時に問題となる凝集をより効果的に防ぐことが可能となる。

30

#### 【0040】

次に、上記多角バレルスパッタ方法により $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体表面にPtの超微粒子を修飾した試料（被覆微粒子）の電子顕微鏡観察の結果及び電気化学的挙動について説明する。

#### 【0041】

図2(A)は、スパッタリング前の微粒子（粉体試料）とスパッタリング後の被覆微粒子を示す写真である。

図2(A)に示すように、スパッタリング前の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体は白く透明感があるが、スパッタリング後の被覆微粒子は明らかに金属光沢を有していることがわかる。また、スパッタリング後の被覆微粒子には白色の粒子が認められないことから、全ての粒子にほぼ均一なPtが被覆していると考えられる。

40

#### 【0042】

図2(B)は、スパッタリング前の微粒子（粉体試料）とスパッタリング後の被覆微粒子を光学顕微鏡で撮影した写真である。

両者とも光沢のある平面とエッジがある粒子である。図2(B)中の左のスパッタリング前の粒子は透明であるのに対し、図2(B)中の右のスパッタリング後の粒子は、全面に金属光沢が確認される。さらに粒子の隅々まで一様に金属光沢をていし、粉体表面（微粒子表面）に均一な膜が形成されているように見える。

#### 【0043】

50

そこで被覆したPtの形態を調べる為に粉体表面をSEM（倍率500倍）により観察した。この観察結果を図3に示す。

図3（A）は、Pt被覆した $Al_2O_3$ 微粒子のSEM写真（倍率500倍）である。図3（A）において、粒子は四角柱で平坦な面と鋭角なエッジからなっている。ただ断面には一部凹凸が認められる。

#### 【0044】

Pt被覆した $Al_2O_3$ 微粒子をEDSにより元素分析した。この分析結果を図3（B）、（C）に示す。図3（B）は、EDSによるAlの元素マッピングを示す図であり、図3（C）は、EDSによるPtの元素マッピングを示す図である。図3（B）、（C）において、元素の表面濃度は青色と白色の濃さで表されている。

10

#### 【0045】

図3（B）によれば、Al元素は粒子全体にわたって均一に分布していることが分かる。なお、粒子側面のAl元素の濃度が薄いのは、面が傾いている為であると推測される。一方、図3（C）によれば、Pt元素はAl元素ほど濃くはないが、やはり粒子全体に均一に検出されている。

#### 【0046】

さらに粒子表面上に被覆したPtの形態を詳しく調べる為に、更に高倍率（5000倍）で試料表面を観察した。この観察結果を図4に示す。

図4（A）は、Pt被覆した $Al_2O_3$ 微粒子のSEM写真（倍率5000倍）である。図4（A）のSEM写真において左側のコントラストの明るい方が粒子表面である。写真より粒子の表面は極めて平坦であることがわかる。なお、直径1 $\mu m$ 以下の微粒子が表面に数個認められるが、これについては後述する。

20

#### 【0047】

Pt被覆した $Al_2O_3$ 微粒子をEDSにより元素分析した。この分析結果を図4（B）、（C）に示す。図4（B）は、EDSによるAlの元素マッピングを示す図であり、図4（C）は、EDSによるPtの元素マッピングを示す図である。

#### 【0048】

図4（B）によれば、Alは粒子表面の形状と同じ様に均一に分布していることがわかる。図4（C）によれば、PtはAlに比べると色が薄いものの、粒子表面に均一に分布しているといえる。また粒子のエッジ部分の先端までPtが被覆されていることがわかる。

30

#### 【0049】

以上の結果より粉体表面に修飾したPtは島状ではなく膜として粉体表面を被覆されていることが明らかとなった。なお前述した表面に存在する微粒子について、スポットによる元素分析の結果PtやAlではないことから、電子顕微鏡試料調製の過程で混入した塵であると推測される。この結果は調製した他の幾つかの粒子を観察しても同様の結果を得ており、粉体の全粒子が均一なPt膜で覆われたと言える。

#### 【0050】

次に被覆されたPt被膜の電気化学特性を調べる為に、サイクリックボルタンメトリーCVの測定を行った。このCVの測定は、対極にPt線、参照極に飽和カロメル電極を用い、1N硫酸（ $H_2SO_4$ ）中で3間極系により行った。動作極は以下の様に作製した。

40

#### 【0051】

まずスパッタリング法で調製した粉体をカーボンフェルト上に置き、ろ紙を重ねた。それに対極と一緒にアクリル板で挟み、端子としてカーボンシートをカーボンフェルトの先端に重ねて挟んだ。その後、一端を硫酸に接触させて測定した。ポテンショスタットにはSEIKO EG&G InstrumentsのModel 263Aを使用した。電位走査速度は20 mV/sec、初期電位は開路電位に取り、-240 mVから1200 mVの間で測定を行った。

#### 【0052】

CVの測定結果を図5（A）に示す。図5（A）は、1N、 $H_2SO_4$ におけるPt被覆した $Al_2O_3$ 微粒子の電流・電位曲線を示す図である。なお、比較のために1 $\phi$ のPt

50

ディスク電極の同一溶液中でのCVを図5(B)に示した。

【0053】

両者のCV共に水素吸着・脱着に伴うピークが $-50\text{ mV}$ 及び $-150\text{ mV}$  vs SCE付近に認められる。更に水素発生に起因するカソード電流の増加が $-250\text{ mV}$ 付近に認められる。さらに酸素発生に起因するアノード電流の立ち上がりが $+1100\text{ mV}$ 付近から認められると共に、Pt表面に生成したPtOの還元に基づくピークが $+500\text{ mV}$ に見られる。以上の結果より、今回調製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上のPt被膜は、バルクPtと同等な電気化学特性を有することが確認された。

【0054】

以上のことから、前記多角バレルスパッタ装置を用いることで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子表面に均一なPt膜を作成することが可能となり、また被覆したPtの電気化学特性はバルクPtと同等であり、前記多角バレルスパッタ装置は他の無機粒子、高分子粒体、さらにはイオン結晶等の表面被覆法（表面修飾法）として極めて有用であることが確認された。

【0055】

次に、本発明の実施の形態によるマイクロカプセルについて説明する。このマイクロカプセルは、医薬としてのドラッグデリバリーに利用できるものである。

【0056】

図1に示す多角バレルスパッタ装置を用いて、前記多角バレルスパッタ方法により微粒子の表面に該微粒子より粒径の小さい超微粒子又は薄膜を被覆させる。この際、超微粒子又は薄膜の材料はマイクロカプセルとして使用する場合に適したものをを用いる。

【0057】

この後、前記被覆した超微粒子又は薄膜の母体となっている微粒子を溶解、気化等を利用して取り除く。これにより、被覆した超微粒子又は薄膜の内部を中空とすることができる。従って、被覆した微粒子又は薄膜からなるマイクロカプセルを調製することができる。

【0058】

尚、本発明は上記実施の形態に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することが可能である。例えば、微粒子に薄膜を成膜する成膜条件を適宜変更することも可能である。また、前記超微粒子又は薄膜の材料としては、高分子材料、無機材料、金属材料、合金材料又は炭素材料を用いることも可能である。また、前記微粒子がセラミックスからなる場合、前記超微粒子又は薄膜の材料として触媒性物質、電気化学触媒性物質、光機能性物質（化粧品、塗料等を含む）、磁気機能性物質又は電気・電子機能性物質を用いることも可能である。また、前記微粒子の材料としては高分子材料、有機材料、金属材料、無機材料又は炭素材料を用いることも可能である。

【0059】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、めっき法のように廃液の処理が必要なく、環境に対する負荷が小さい多角バレルスパッタ装置、多角バレルスパッタ方法及びそれにより形成された被覆微粒子、マイクロカプセル及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る実施の形態による多角バレルスパッタ装置の概略を示す構成図である。

【図2】(A)は、スパッタリング前の微粒子（粉体試料）とスパッタリング後の被覆微粒子を示す写真であり、(B)は、スパッタリング前の微粒子（粉体試料）とスパッタリング後の被覆微粒子を光学顕微鏡で撮影した写真である。

【図3】Pt被覆した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子のSEM写真（倍率500倍）であり、(B)は、EDSによるAlの元素マッピングを示す図であり、(C)は、EDSによるPtの元素マッピングを示す図である。

【図4】(A)は、Pt被覆した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子のSEM写真（倍率5000倍）であり、(B)は、EDSによるAlの元素マッピングを示す図であり、(C)は、EDSによるPtの元素マッピングを示す図である。

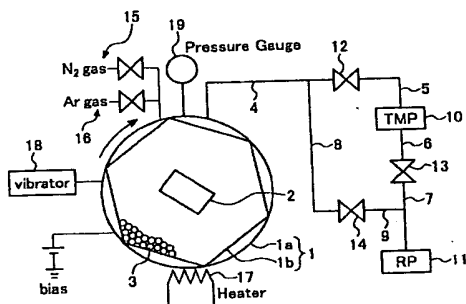
【図 5】 (A) は、1 N、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  における Pt 被覆した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粒子の電流・電位曲線を示す図であり、(B) は、1  $\phi$  の Pt ディスク電極の同一溶液中での CV を示す図である。

【符号の説明】

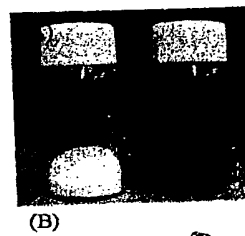
- 1 … 真空容器
- 1 a … 円筒部
- 1 b … 六角型バレル
- 2 … ターゲット
- 3 … 微粒子 (粉体試料)
- 4 ~ 9 … 配管
- 10 … ターボ分子ポンプ (TMP)
- 11 … ポンプ (RP)
- 12 ~ 14 … 第 1 ~ 第 3 バルブ
- 15 … 窒素ガス導入機構
- 16 … アルゴンガス導入機構
- 17 … ヒータ
- 18 … バイブレータ
- 19 … 圧力計

10

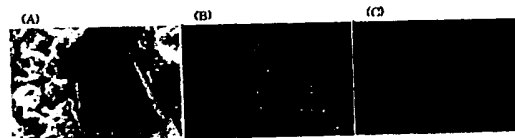
【図 1】



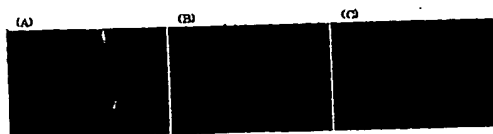
【図 2】



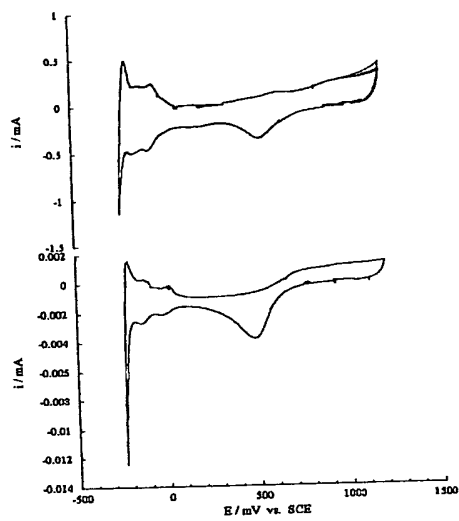
【図 3】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 国昭

富山県富山市五福 3 1 9 0 富山大学水素同位体科学研究センター内

(72)発明者 本多 祐二

千葉県流山市大字西平井 9 5 6 番地の 1 株式会社ユーテック内

Fターム(参考) 4C076 AA61 GG31

4G005 AA01 AB13 AB15 AB25 BA20 BB17 BB19 BB25 CA07 DA01Z

DA18X EA03

4K029 AA07 AA22 BA13 CA05 DC03 JA02 JA08